

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-269853

(43)Date of publication of application : 30.09.2004

(51)Int.Cl.

C08L101/00  
C08K 3/34  
C08K 9/04  
H05K 1/03  
H05K 3/46

(21)Application number : 2003-413650

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.12.2003

(72)Inventor : SHIBAYAMA KOICHI  
YONEZAWA MITSU HARU  
SHIOMI KAZUYOSHI  
AKAHO KAZUNORI  
GOTO NOBUHIRO

(30)Priority

Priority number : 2003041620 Priority date : 19.02.2003 Priority country : JP

## (54) RESIN COMPOSITION AND RESIN SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition, resin sheet and material for a substrate, excellent in dynamic physical properties, dimensional stability, heat resistance, transparency, low water absorption, flame retardant property, etc., especially excellent in high temperature physical properties.

SOLUTION: This resin composition having a high transparency is provided by containing 100 pts. wt. thermosetting resin and/or photo-curable resin and 1-100 pts. wt. phyllosilicate having  $\leq 20\%$  ratio of  $>2 \mu\text{m}$  stratified silicate salt and  $500 \mu\text{m}$  maximum length in the contained phyllosilicate, and having both small mean linear expansion coefficient ( $\alpha 1$ ) at or below the glass transition temperature of the resin composition and mean linear expansion coefficient ( $\alpha 2$ ) at or above the glass transition temperature of the resin composition. The resin sheet consists of the resin composition. The material for the substrate is obtained by using any one of these materials.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-269853

(P2004-269853A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

C08L 101/00

C08L 101/00

4J002

C08K 3/34

C08K 3/34

5E346

C08K 9/04

C08K 9/04

H05K 1/03

H05K 1/03 610H

H05K 3/46

H05K 1/03 610L

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-413650 (P2003-413650)  
(22) 出願日 平成15年12月11日(2003.12.11)  
(31) 優先権主張番号 特願2003-41620 (P2003-41620)  
(32) 優先日 平成15年2月19日(2003.2.19)  
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000002174  
積水化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
(72) 発明者 柴山 晃一  
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内  
(72) 発明者 米澤 光治  
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内  
(72) 発明者 塩見 和義  
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内  
(72) 発明者 赤穂 和則  
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及び樹脂シート

(57) 【要約】

【課題】 力学的物性、寸法安定性、耐熱性、透明性、低吸水性、難燃性等に優れ、特に高温物性に優れた樹脂組成物、樹脂シート、及び基板用材料の提供。

【解決手段】 熱硬化性樹脂及び／又は光硬化性樹脂100重量部と層状珪酸塩0.1～100重量部とを含有し、含有される層状珪酸塩において、2μmを超える層状珪酸塩の比率が20%以下であり、最大長さが500μmであり、樹脂組成物のガラス転移温度以下の平均線膨張率(α1)、樹脂組成物のガラス転移温度以上の平均線膨張率(α2)が小さく、かつ、透明性が高い樹脂組成物、樹脂シート及び基板用材料。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

熱硬化性樹脂及び／又は光硬化性樹脂100重量部と層状珪酸塩0.1～100重量部とを含有する樹脂組成物であって、樹脂組成物のガラス転移温度よりも50℃低い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも10℃低い温度までの平均線膨張率( $\alpha 1$ )が、 $5.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下で、かつ、含有される層状珪酸塩において、 $2\mu\text{m}$ を超える層状珪酸塩の比率が20%以下であり、最大長さが500 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする樹脂組成物。

## 【請求項2】

熱硬化性樹脂及び／又は光硬化性樹脂100重量部と層状珪酸塩0.1～100重量部とを含有する樹脂組成物であって、樹脂組成物のガラス転移温度よりも10℃高い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも50℃高い温度までの平均線膨張率( $\alpha 2$ )が、 $1.2 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 以下で、かつ、含有される層状珪酸塩において、 $2\mu\text{m}$ を超える層状珪酸塩の比率が20%以下であり、最大長さが500 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする樹脂組成物。

## 【請求項3】

熱硬化性樹脂及び／又は光硬化性樹脂100重量部と層状珪酸塩0.1～100重量部とを含有する樹脂組成物であって、1mm厚での全光線透過率が65%以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の樹脂組成物

## 【請求項4】

熱硬化性樹脂及び／又は光硬化性樹脂100重量部と層状珪酸塩3.0～80重量部とを含有する樹脂組成物であることを特徴とする請求項1～3項のいずれか1項に記載の樹脂組成物

## 【請求項5】

熱硬化性樹脂及び／又は光硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、及び、メラミン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項6】

層状珪酸塩が、モンモリロナイト、ヘクトライト、膨潤性マイカ、及び、バーミキュライトからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～5項のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項7】

層状珪酸塩が、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオン塩、芳香族4級アンモニウムイオン塩又は複素環4級アンモニウムイオン塩を含有することを特徴とする請求項1～6項のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項8】

広角X線回折測定法により測定した(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下である層状珪酸塩が分散していることを特徴とする請求項1～7項のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項9】

請求項1～8項のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなることを特徴とする樹脂シート。

## 【請求項10】

請求項1～10項のいずれか1項に記載の材料を用いてなることを特徴とする基板用材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、力学的物性、寸法安定性、耐熱性、透明性、低吸水性、難燃性、レーザー加工性等に優れ、特に高温物性に優れた樹脂組成物、樹脂シート、及び基板用材料に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電子機器の高性能化、高機能化、小型化が急速に進んでおり、電子機器に用いられる電子部品の小型化、軽量化の要請が高まっている。これに伴い、電子部品の素材についても、耐熱性、機械的強度、電気特性等の諸物性の更なる改善が求められており、例えば、半導体素子のパッケージ方法や半導体素子を実装する配線板についても、より高密度、高機能、かつ、高性能なものが求められている。

## 【0003】

電子機器に用いられる多層プリント基板は、複数層の絶縁基板により構成されており、従来、この層間絶縁基板としては、例えば、熱硬化性樹脂をガラスクロスに含浸させた熱硬化性樹脂プリプレグや、熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂からなるフィルムが用いられてきた。上記多層プリント基板においても高密度化、薄型化のために層間を極めて薄くすることが望まれており、薄型のガラスクロスを用いた層間絶縁基板やガラスクロスを用いない層間絶縁基板が必要とされている。

そのような層間絶縁基板としては、例えば、ゴム(エラストマー)類、アクリル樹脂等で変性した熱硬化性樹脂材料、無機充填剤を大量に配合した熱可塑性樹脂材料等からなるものが知られており、特許文献1には、高分子量エポキシ重合体及び多官能エポキシ樹脂等を主成分とするワニスに、所定の粒子径を有する無機充填剤を配合し、支持体に塗布して絶縁層とする多層絶縁基板の製造方法が開示されている。

## 【0004】

しかしながら、上記製造方法により作製された多層絶縁基板では、無機充填剤と高分子量エポキシ重合体や多官能エポキシ樹脂との界面面積を確保して機械的強度等

の力学的物性を十分に向上させるために、多量の無機充填材を配合する必要がある、層間を薄くすることが困難であったりするという問題点があった。特に、多量の無機充填材が配合されているため、基板が不透明であることが多く、レーザー位置を基板裏側と合わせるのは困難であった。

#### 【0005】

また、薄型のガラスクロスを用いた層間絶縁基板やガラスクロスを用いない層間絶縁基板には、耐熱性や寸法安定性等が不十分であるという問題点や、脆く割れやすいために製造工程で不具合が生じることが多いという問題点があった。特に、ガラスクロスは、基板を不透明にし易いのでレーザー位置を基板裏側と合わせるのは困難であった。

#### 【0006】

上記多層プリント基板は、層上での回路形成と積層とを繰り返すことにより多層積層板を得るビルドアップ法や、回路が形成された層を一括して積層する一括積層法等により製造されるが、いずれの製造方法においても、工程数が多いため材料の品質が、歩留りに大きく影響し、メッキ工程、硬化工程、ハンダリフロー工程、レーザー穿孔工程等の工程を含むことから、材料には、耐溶剤性、耐水性、耐熱性及び高温での寸法安定性等が要求される。具体的には、例えば、酸、アルカリ及び有機溶剤への耐性；電気特性に影響を与える吸湿が少ないこと；上下層間の高精度な回路接続に影響を与える高温時及び加熱後の寸法安定性；鉛フリーハンダでの実装に必要な260℃までの耐熱性；接続信頼性に影響を与える銅のマイグレーションが、起こりにくいこと等が要求される。

#### 【0007】

例えば、ICパッケージに用いられるビルドアップ基板やプリント多層基板は、発熱による高温条件下になることがあり、このような環境下でも高い信頼性を維持できることが求められるが、高温時の樹脂寸法変化が大きいと、回路を形成する銅等の金属配線と剥離が発生し、ショートや断線を起こすという問題があった。

また、最近、薄厚基板として注目されているフレキシブル多層基板でも、単層のフレキシブル基板同士を接着する接着層とフレキシブル基板を形成するポリイミドフィルム及び回路を形成する銅等の金属配線との熱寸法変化の差が大きいと、同様な問題が発生する。

#### 【0008】

特許文献1には、優れた耐熱性を有するエポキシ樹脂と、無機化合物とを併用することで高温物性を改善する技術が開示されているが、ガラス転移温度以上の温度では、物性の改善効果はほとんど見られず、ガラス転移温度以下の温度でも改善効果は小さい。また、吸湿性や耐溶剤性の改善効果についても期待できない。

#### 【0009】

従来、ガラス転移温度以下の温度での線膨張率を低下させる方法としては、無機充填材を用いる方法が知られていたが、ハンダリフロー等の高温処理に対応したものではなかった。また、近年、環境に配慮して鉛フリーハンダが用いられるようになり、ハンダリフロー工程の更なる高温化が進んだため、単に耐熱性の高い樹脂を用いても、ガラス転移温度以上での線膨張率が、大きく高温処理時に不具合が生じるという問題点があった。したがって、レーザー加工が容易に行えるようにするため、透明でありながら、樹脂基板に求められるその他の物性も両立できる基板用材料が求められていた。

#### 【0010】

また、材料中に無機充填材が大量に用いられている場合、上記のようにレーザー穿孔加工時に、上記のように位置合わせが困難となるということ以外に、穿孔に大きなエネルギーを必要とすることがある。

通常は無機化合物は数ミクロン以上のサイズであり、その場合、レーザー加工では無機の数ミクロンサイズの大きな固まりを蒸発させる必要がある。一般的に無機化合物は、有機化合物と比べてレーザー処理には大きなエネルギーを必要とする。結果、必要なサイズの孔をあけるためには、樹脂のみの時と比べて、大きな出力で加工したり、複数回加工しなくてはならないという問題点があった。

#### 【0011】

【特許文献1】特開2000-183539号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0012】

本発明は、上記現状に鑑み、力学的物性、寸法安定性、耐熱性、透明性、低吸水性、難燃性、レーザー加工性等に優れ、特に高温物性に優れた樹脂組成物、樹脂シート、及び基板用材料を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

本発明は、熱硬化性樹脂及び／又は光硬化性樹脂100重量部と層状珪酸塩0.1～100重量部とを含有し、含有される層状珪酸塩において、2μmを超える層状珪酸塩の比率が20%以下であり、最大長さが500μmであり、樹脂組成物のガラス転移温度以下の平均線膨張率(α1)、樹脂組成物のガラス転移温度以上の平均線膨張率(α2)が小さく、かつ、透明性が高いことを特徴とする樹脂組成物、樹脂シート及び基板用材料である。

#### 【0014】

請求項1記載の発明の樹脂組成物は、熱硬化性樹脂及び／又は光硬化性樹脂100重量部と層状珪酸塩0.1～100重量部とを含有する樹脂組成物であって、樹脂組成物のガラス転移温度よりも50℃低い温度から、樹

脂組成物のガラス転移温度よりも10℃低い温度までの平均線膨張率( $\alpha 1$ )が、 $5.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下で、かつ、含有される層状珪酸塩において、 $2\mu\text{m}$ を超える層状珪酸塩の比率が20%以下であり、最大長さが $500\mu\text{m}$ である樹脂組成物である。

請求項2記載の発明は、熱硬化性樹脂及び／又は光硬化性樹脂100重量部と層状珪酸塩0.1～100重量部とを含有する樹脂組成物であって、樹脂組成物のガラス転移温度よりも10℃高い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも50℃高い温度までの平均線膨張率( $\alpha 2$ )が、 $1.2 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 以下で、かつ、含有される層状珪酸塩において、 $2\mu\text{m}$ を超える層状珪酸塩の比率が20%以下であり、最大長さが $500\mu\text{m}$ である樹脂組成物である。

請求項3記載の発明は、熱硬化性樹脂及び／又は光硬化性樹脂100重量部と層状珪酸塩0.1～100重量部とを含有する樹脂組成物であって、1mm厚での全光線透過率が65%以上である請求項1又は2に記載の樹脂組成物である。

請求項4記載の発明は、熱硬化性樹脂及び／又は光硬化性樹脂100重量部と層状珪酸塩3.0～80重量部とを含有する請求項1～3項のいずれか1項に記載の樹脂組成物である。

請求項5記載の発明は、熱硬化性樹脂及び／又は光硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、及び、メラミン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物である。

請求項6記載の発明は、層状珪酸塩が、モンモリロナイト、ヘクトライト、膨潤性マイカ、及び、パーミキュライトからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～5項のいずれか1項に記載の樹脂組成物である。

請求項7記載の発明は、層状珪酸塩が、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオン塩、芳香族4級アンモニウムイオン塩又は複素環4級アンモニウムイオン塩を含有する請求項1～6項のいずれか1項に記載の樹脂組成物である。

請求項8記載の発明は、広角X線回折測定法により測定した(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下である層状珪酸塩が分散している請求項1～7項のいずれか1項に記載の樹脂組成物である。

請求項9記載の発明は、請求項1～8項のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなることを特徴とする樹脂シートである。

請求項10記載の発明は、請求項1～9項のいずれか1項に記載の材料を用いてなる基板用材料である。

【0015】

以下に本発明を詳述する。

本発明の樹脂組成物において、樹脂組成物のガラス転移温度よりも50℃低い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも10℃低い温度までの平均線膨張率( $\alpha 1$ )が、 $5.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、好ましくは、 $4.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $4.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。上記平均線膨張率( $\alpha 1$ )が $5.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることにより、本発明の樹脂組成物及び該樹脂組成物からなる樹脂材料は、熱処理されたとき、冷熱サイクル試験等の冷却時、加熱時等の寸法変化が小さく、銅箔等と張り合わせた際に収縮率の違いから反りが発生したり、剥がれたりすることがない。

【0016】

本発明の樹脂組成物において、樹脂組成物のガラス転移温度よりも10℃高い温度から、樹脂組成物のガラス転移温度よりも50℃高い温度までの平均線膨張率( $\alpha 2$ )が、 $1.2 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、好ましくは、 $9 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $7.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。上記平均線膨張率( $\alpha 2$ )が $1.2 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることにより、本発明の樹脂組成物及び該樹脂組成物からなる樹脂材料は、Tg以上に熱処理されたとき、冷熱サイクル試験等の冷却時、加熱時の寸法変化が小さく、銅箔等と張り合わせた際に収縮率の違いから反りが発生したり、剥がれたりすることがない。

【0017】

更に、本発明における樹脂組成物において、平均線膨張率( $\alpha 1$ )が $5.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、且つ、平均線膨張率( $\alpha 2$ )が $1.2 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 以下とすることにより、更に、寸法安定性が向上し、本発明の樹脂組成物は、Tg以下からTg以上に熱処理されたとき、加熱時の寸法変化が小さく、銅箔等と張り合わせた際に収縮率の違いから反りが発生したり、剥がれたりすることがないので好ましい。

【0018】

上記平均線膨張率は、JIS K 7197に準じた方法により測定することができ、例えば、TMA (Thermomechanical Analysis) 装置(セイコー電子社製、TMA/SS120C)を用いて、約3mm×15mmの試験片を昇温速度5℃/分で昇温することにより求めることができる。

【0019】

本発明の樹脂組成物の1mm厚での全光線透過率は65%以上であることが好ましく、より好ましくは70%以上、更に好ましくは80%以上である。全光線透過率が65%以上であることにより、本発明の樹脂組成物からなる樹脂材料は、作業時に、下部基板などとの位置合わせをより容易にすることができる。

【0020】

本発明の樹脂組成物は、熱硬化性樹脂と層状珪酸塩とを含有するものである。上記熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂とは、常温では液状、半固形状又は固形状等であって常温下又は加熱下で流動性を示す比較的低分子量の物質が、硬化剤、触媒、熱又は光的作用によって硬化反応や架橋反応等の化学反応を起こして分子量を増大させながら網目状の三次元構造を形成してなる不溶不融性の樹脂になりうる樹脂を意味する。

#### 【0021】

上記熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、アニリン樹脂等が挙げられる。なかでも、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、及び、メラミン樹脂等が好適である。これらの熱硬化性樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0022】

上記エポキシ樹脂とは、少なくとも1個のエポキシ基を有する有機化合物をいう。上記エポキシ樹脂中のエポキシ基の数としては、1分子当たり1個以上であることが好ましく、1分子当たり2個以上であることがより好ましい。ここで、1分子当たりのエポキシ基の数は、エポキシ樹脂中のエポキシ基の総数をエポキシ樹脂中の分子の総数で除算することにより求められる。

#### 【0023】

上記エポキシ樹脂としては、従来公知のエポキシ樹脂を用いることができ、例えば、以下に示したエポキシ樹脂(1)～エポキシ樹脂(11)等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0024】

上記エポキシ樹脂(1)としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等の芳香族エポキシ樹脂、及び、これらの水添化物や臭素化合物等が挙げられる。

#### 【0025】

上記エポキシ樹脂(2)としては、例えば、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-2-

メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサノン-メタジオキサン、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル等の脂環族エポキシ樹脂等が挙げられる。かかるエポキシ樹脂(2)のうち市販されているものとしては、例えば、ダイセル化学工業社製の商品名「EHPE-3150」(軟化温度71℃)等が挙げられる。

#### 【0026】

上記エポキシ樹脂(3)としては、例えば、1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、炭素数が2～9(好ましくは2～4)のアルキレン基を含むポリオキシアルキレングリコールやポリテトラメチレンエーテルグリコール等を含む長鎖ポリオールのポリグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。

#### 【0027】

上記エポキシ樹脂(4)としては、例えば、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジル-p-オキシ安息香酸、サリチル酸のグリシジルエーテル-グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物等が挙げられる。

#### 【0028】

上記エポキシ樹脂(5)としては、例えば、トリグリシジルイソシアヌレート、環状アルキレン尿素のN, N'-ジグリシジル誘導体、p-アミノフェノールのN, N, O-トリグリシジル誘導体、m-アミノフェノールのN, N, O-トリグリシジル誘導体等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物等が挙げられる。

#### 【0029】

上記エポキシ樹脂(6)としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートと、エチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸エステル等のラジカル重合性モノマーとの共重合体等が挙げられる。

#### 【0030】

上記エポキシ樹脂(7)としては、例えば、エポキシ化ポリブタジエン等の共役ジエン化合物を主体とする重合体又はその部分水添物の重合体における不飽和炭素の

二重結合をエポキシ化したもの等が挙げられる。

【0031】

上記エポキシ樹脂(8)としては、例えば、エポキシ化SBS等のような、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック又はその部分水添物の重合体ブロックとを同一分子内にもつブロック共重合体における、共役ジエン化合物の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したもの等が挙げられる。

【0032】

上記エポキシ樹脂(9)としては、例えば、1分子当たり1個以上、好ましくは2個以上のエポキシ基を有するポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0033】

上記エポキシ樹脂(10)としては、例えば、上記エポキシ樹脂(1)～(9)の構造中にウレタン結合やポリカプロラクトン結合を導入した、ウレタン変成エポキシ樹脂やポリカプロラクトン変成エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0034】

上記エポキシ樹脂(11)としては、例えば、上記エポキシ樹脂(1)～(10)にNBR、CTBN、ポリブタジエン、アクリルゴム等のゴム成分を含有させたゴム変成エポキシ樹脂等が挙げられる。また、エポキシ樹脂以外に、少なくとも1つのオキシラン環を有する樹脂又は、オリゴマーが添加されていてもよい。

【0035】

上記エポキシ樹脂の硬化反応に用いる硬化剤としては特に限定されず、従来公知のエポキシ樹脂用の硬化剤を用いることができ、例えば、アミン化合物、アミン化合物から合成されるポリアミノアミド化合物等の化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、ヒドラジド化合物、メラミン化合物、酸無水物、フェノール化合物、熱潜在性カチオン重合触媒、光潜在性カチオン重合開始剤、ジシアンアミド及びその誘導体等が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0036】

上記アミン化合物としては特に限定されず、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の鎖状脂肪族アミン及びその誘導体；メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの、N-アミノエチルピペラジン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等の環状脂肪族アミン及びその誘導体；m-キシレンジアミン、 $\alpha$ -(m/pアミノフェニル)

エチルアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族アミン及びその誘導体等が挙げられる。

【0037】

上記アミン化合物から合成される化合物としては特に限定されず、例えば、上記アミン化合物と、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカ二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジヒドロイソフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のカルボン酸化合物とから合成されるポリアミノアミド化合物及びその誘導体；上記アミン化合物と、ジアミノジフェニルメタンビスマレイミド等のマレイミド化合物とから合成されるポリアミノイミド化合物及びその誘導体；上記アミン化合物とケトン化合物とから合成されるケチミン化合物及びその誘導体；上記アミン化合物と、エポキシ化合物、尿素、チオ尿素、アルデヒド化合物、フェノール化合物、アクリル化合物等の化合物とから合成されるポリアミノ化合物及びその誘導体等が挙げられる。

【0038】

上記3級アミン化合物としては特に限定されず、例えば、N,N-ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビスシクロ(5,4,0)ウンデセン-1及びその誘導体等が挙げられる。

30 【0039】

上記イミダゾール化合物としては特に限定されず、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール及びその誘導体等が挙げられる。

【0040】

上記ヒドラジド化合物としては特に限定されず、例えば、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボヒドラジド、エイコサン二酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド及びその誘導体等が挙げられる。

【0041】

上記メラミン化合物としては特に限定されず、例えば、2,4-ジアミノ-6-ビニル-1,3,5-トリアジン及びその誘導体等が挙げられる。

【0042】

上記酸無水物としては特に限定されず、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレ

ングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物、クロレンド酸無水物及びその誘導体等が挙げられる。

## 【0043】

上記フェノール化合物としては特に限定されず、例えば、フェノールノボラック、*o*-クレゾールノボラック、*p*-クレゾールノボラック、*t*-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール及びその誘導体等が挙げられる。

## 【0044】

上記熱潜在性カチオン重合触媒としては特に限定されず、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした、ベンジルスルホニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ベンジルピリジニウム塩、ベンジルホスホニウム塩等のイオン性熱潜在性カチオン重合触媒；*N*-ベンジルフタリイミド、芳香族スルホン酸エステル等の非イオン性熱潜在性カチオン重合触媒が挙げられる。

## 【0045】

上記光潜在性カチオン重合開始剤としては特に限定されず、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩及び芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩類、並びに、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体及びアリアルシラノール-アルミニウム錯体等の有機金属錯体類等のイオン性光潜在性カチオン重合開始剤；ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、*N*-ヒドロキシイミドスルホナート等の非イオン性光潜在性カチオン重合開始剤が挙げられる。

## 【0046】

上記熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂としては、例えば、上記ポリフェニレンエーテル樹脂をグリシジル基、イソシアネート基、アミノ基等の熱硬化性を有する官能基で変性した樹脂等が挙げられる。これらの熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

## 【0047】

上記熱硬化性ポリイミド樹脂としては、分子主鎖中にイミド結合を有する樹脂であり、具体的には、例えば、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸との縮重合

体、芳香族ジアミンとビスマレイミドとの付加重合体であるビスマレイミド樹脂、アミノ安息香酸ヒドラジドとビスマレイミドとの付加重合体であるポリアミノビスマレイミド樹脂、ジシアネート化合物とビスマレイミド樹脂とからなるビスマレイミドトリアジン樹脂等が挙げられる。なかでもビスマレイミドトリアジン樹脂が好適に用いられる。これらの熱硬化性ポリイミド樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

## 【0048】

上記ケイ素樹脂としては、分子鎖中にケイ素-ケイ素結合、ケイ素-炭素結合、シロキサン結合又はケイ素-窒素結合を含むものであり、具体的には、例えば、ポリシロキサン、ポリカルボシラン、ポリシラザン等が挙げられる。

## 【0049】

上記ベンゾオキサジン樹脂としては、ベンゾオキサジンモノマーのオキサジン環の開環重合によって得られるものである。上記ベンゾオキサジンモノマーとしては特に限定されず、例えば、オキサジン環の窒素にフェニル基、メチル基、シクロヘキシル基等の官能基が結合したもの等が挙げられる。

## 【0050】

上記ユリア樹脂としては、尿素とホルムアルデヒドとの付加縮合反応で得られる熱硬化性樹脂である。上記ユリア樹脂の硬化反応に用いられる硬化剤としては特に限定されず、例えば、無機酸、有機酸、酸性硫酸ナトリウムのような酸性塩からなる顕在性硬化剤；カルボン酸エステル、酸無水物、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム等の塩類のような潜在性硬化剤が挙げられる。なかでも、貯蔵寿命等から潜在性硬化剤が好ましい。

## 【0051】

上記アリアル樹脂としては、ジアリルフタレートモノマーの重合及び硬化反応によって得られるものである。上記ジアリルフタレートモノマーとしては、例えば、オルソ体、イソ体、テレ体が挙げられる。硬化反応の触媒としては特に限定されないが、例えば、*t*-ブチルパーベンゾエートとジ-*t*-ブチルパーオキシドとの併用が好適である。

## 【0052】

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で必要に応じて適宜、ポリビニルアセタール樹脂やゴム類の樹脂成分を添加することできる。添加化合物として使用できるゴム類としては特に限定されず、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー等が挙げられる。樹脂との相容性を高めるために、これらの熱可塑性エラストマーを官能基変性したものであってもよい。これらの熱可塑性エラストマー類は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

## 【0053】

上記架橋ゴムとしては特に限定されず、例えば、イソプレングム、ブタジエングム、1, 2-ポリブタジエン、スチレン-ブタジエングム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレングム、シリコングム、ウレタングム等が挙げられる。樹脂との相溶性を高めるために、これらの架橋ゴムを官能基変性したものであることが好ましい。上記官能基変性した架橋ゴムとしては特に限定されず、例えば、エポキシ変性ブタジエングムやエポキシ変性ニトリルゴム等が挙げられる。これらの架橋ゴム類は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0054】

本発明の樹脂組成物には層状珪酸塩が含有されてなる。層状珪酸塩とは、層間に交換性金属カチオンを有する層状の珪酸塩鉱物を意味し、天然物であってもよく、合成物であってもよい。

#### 【0055】

上記層状珪酸塩としては、例えば、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイト、バイデライト、スティブンサイト及びノントロナイト等のスメクタイト系粘土鉱物、膨潤性マイカ、パーミキュライト、ハロイサイト等が挙げられる。なかでも、モンモリロナイト、ヘクトライト、膨潤性マイカ、及び、パーミキュライトからなる群より選択される少なくとも1種が好適に用いられる。これらの層状珪酸塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0056】

上記層状珪酸塩の層間に存在する交換性金属カチオンとは、層状珪酸塩の薄片状結晶表面に存在するナトリウムやカルシウム等の金属イオンを意味し、これらの金属イオンは、カチオン性物質とのカチオン交換性を有するため、カチオン性を有する種々の物質を上記層状珪酸塩の結晶層間に挿入（インターカレート）することができる。

#### 【0057】

上記層状珪酸塩のカチオン交換容量としては特に限定されないが、好ましい下限は50ミリ等量/100g、上限は200ミリ等量/100gである。50ミリ等量/100g未満であると、カチオン交換により層状珪酸塩の結晶層間にインターカレートされるカチオン性物質の量が少なくなるために、結晶層間が十分に非極性化（疎水化）されないことがある。200ミリ等量/100gを超えると、層状珪酸塩の結晶層間の結合力が強固になりすぎて、結晶薄片が剥離し難くなることがある。

#### 【0058】

上記層状珪酸塩としては、化学処理されることにより樹脂中への分散性を向上されたものが好ましい。かかる層状珪酸塩を、以下、有機化層状珪酸塩ともいう。上記化学処理としては、例えば、以下に示す化学修飾（1）法～化学修飾（6）法によって実施することができる。

これらの化学修飾法は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0059】

上記化学修飾（1）法は、カチオン性界面活性剤によるカチオン交換法ともいい、具体的には、低極性樹脂を用いて本発明の樹脂組成物を得る際に予め層状珪酸塩の層間をカチオン性界面活性剤でカチオン交換し、疎水化しておく方法である。予め層状珪酸塩の層間を疎水化しておくことにより、層状珪酸塩と低極性樹脂との親和性が高まり、層状珪酸塩を低極性樹脂中により均一に微分散させることができる。

#### 【0060】

上記カチオン性界面活性剤としては特に限定されず、例えば、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等が挙げられる。なかでも、層状珪酸塩の結晶層間を十分に疎水化できることから、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオン塩、芳香族4級アンモニウムイオン塩又は複素環4級アンモニウムイオン塩が好適に用いられる。

#### 【0061】

上記4級アンモニウム塩としては特に限定されず、例えば、トリメチルアルキルアンモニウム塩、トリエチルアルキルアンモニウム塩、トリブチルアルキルアンモニウム塩、ジメチルジアルキルアンモニウム塩、ジブチルジアルキルアンモニウム塩、メチルベンジルジアルキルアンモニウム塩、ジベンジルジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルメチルアンモニウム塩、トリアルキルエチルアンモニウム塩、トリアルキルブチルアンモニウム塩；ベンジルメチル〔2-〔2-（p-1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルフェノキシ）エトキシ〕エチル〕アンモニウムクロライド等の芳香環を有する4級アンモニウム塩；トリメチルフェニルアンモニウム等の芳香族アミン由来の4級アンモニウム塩；アルキルピリジニウム塩、イミダゾリウム塩等の複素環を有する4級アンモニウム塩；ポリエチレングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩等が挙げられる。なかでも、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチレン-N-ラウリル-N, N-ジメチルアンモニウム塩等が好適である。これらの4級アンモニウム塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0062】

上記4級ホスホニウム塩としては特に限定されず、例えば、ドデシルトリフェニルホスホニウム塩、メチルト

リフェニルホスホニウム塩、ラウリルトリメチルホスホニウム塩、ステアリルトリメチルホスホニウム塩、トリオクチルメチルホスホニウム塩、ジステアリルジメチルホスホニウム塩、ジステアリルジベンジルホスホニウム塩等が挙げられる。これらの4級ホスホニウム塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0063】

上記化学修飾(2)法は、化学修飾(1)法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を、水酸基と化学結合し得る官能基又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基を分子末端に1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0064】

上記水酸基と化学結合し得る官能基又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基としては特に限定されず、例えば、アルコキシ基、グリシジル基、カルボキシ基(二塩基性酸無水物も包含する)、水酸基、イソシアネート基、アルデヒド基等が挙げられる。

上記水酸基と化学結合し得る官能基を有する化合物又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基を有する化合物としては特に限定されず、例えば、上記官能基を有する、シラン化合物、チタネート化合物、グリシジル化合物、カルボン酸類、アルコール類等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0065】

上記シラン化合物としては特に限定されず、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルジメチルエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのシラン化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0066】

上記化学修飾(3)法は、化学修飾(1)法で化学処

理された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を、水酸基と化学結合し得る官能基又は水酸基と化学的親和性の大きい官能基と、反応性官能基を分子末端に1個以上有する化合物とで化学処理する方法である。

【0067】

上記化学修飾(4)法は、化学修飾(1)法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面を、アニオン性界面活性を有する化合物で化学処理する方法である。

【0068】

10 上記アニオン性界面活性を有する化合物としては、イオン相互作用により層状珪酸塩を化学処理できるものであれば特に限定されず、例えば、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、不飽和アルコール硫酸エステル塩等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0069】

20 上記化学修飾(5)法は、上記アニオン性界面活性を有する化合物のうち、分子鎖中のアニオン部位以外に反応性官能基を1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0070】

上記化学修飾(6)法は、化学修飾(1)法～化学修飾(5)法のいずれかの方法で化学処理された有機化層状珪酸塩に、更に、例えば、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル樹脂のような層状珪酸塩と反応可能な官能基を有する樹脂を用いる方法である。

【0071】

30 上記層状珪酸塩は、本発明の樹脂組成物中に、広角X線回折測定法により測定した(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下であるように分散していることが好ましい。上記平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下であるように層状珪酸塩が分散していることにより、樹脂と層状珪酸塩との界面面積は十分に大きく、かつ、層状珪酸塩の薄片状結晶間の距離は適度なものとなり、高温物性、力学的物性、耐熱性、寸法安定性、レーザー加工性等の性質がより向上する。

【0072】

40 上記平均層間距離の好ましい上限は5nmである。5nmを超えると、層状珪酸塩の結晶薄片が層毎に分離して相互作用が無視できるほど弱まるので、高温での束縛強度が弱くなり、十分な寸法安定性が得られないことがある。

なお、本明細書において、層状珪酸塩の平均層間距離とは、層状珪酸塩の薄片状結晶を層とみなした場合における層間の距離の平均を意味し、X線回折ピーク及び透過型電子顕微鏡撮影、すなわち、広角X線回折測定法により算出することができるものである。

## 【0073】

上記一部又は全部の積層体が5層以下であるように層状珪酸塩が分散しているとは、具体的には、層状珪酸塩の薄片状結晶間の相互作用が弱められて薄片状結晶の積層体の一部又は全部が分散していることを意味する。好ましくは、層状珪酸塩の積層体の10%以上が5層以下にして分散されており、層状珪酸塩の積層体の20%以上が5層以下にして分散されていることがより好ましい。なお、5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合は、樹脂組成物を透過型電子顕微鏡により5万～10万倍に拡大して観察し、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層体の総数(X)及び5層以下の積層体として分散している積層体の総数(Y)を計測することにより、下記式(2)から算出することができる。

## 【0074】

5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合(%) =  $(Y/X) \times 100$  (2)

## 【0075】

また、本発明において層状珪酸塩の効果を充分に得るためには、層状珪酸塩の積層体における積層数が5層以下であることが好ましく、より好ましくは3層以下であり、更に好ましくは1層である。

## 【0076】

本発明の樹脂組成物において、上記層状珪酸塩は、広角X線回折測定法により測定した(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下である層状珪酸塩が分散しているものとする。ことにより、樹脂と層状珪酸塩との界面面積が充分に大きくなって、樹脂と層状珪酸塩の表面との相互作用が大きくなり、熔融粘度が高まり熱プレスなどの熱成形性が向上することに加え、シボ、エンボスなど賦形した形状も保持しやすく、また、常温から高温までの広い温度領域で弾性率等の力学的物性が向上し、樹脂のTg又は融点以上の高温でも力学的物性を保持することができ、高温時の線膨張率も低く抑えることができる。かかる理由は明らかではないが、Tg又は融点以上の温度領域においても、微分散状態の層状珪酸塩が一種の疑似架橋点として作用しているためにこれら物性が発現すると考えられる。一方、層状珪酸塩の薄片状結晶間の距離も適度なものとなるので、燃焼時に、層状珪酸塩の薄片状結晶が移動して難燃被膜となる焼結体を形成しやすくなる。この焼結体は、燃焼時の早い段階で形成されるので、外界からの酸素の供給を遮断するのみならず、燃焼により発生する可燃性ガスをも遮断することができ、本発明の樹脂組成物は優れた難燃性を発現する。

## 【0077】

上記層状珪酸塩は、熱硬化性樹脂及び/又は光硬化性樹脂100重量部に対して0.1～100重量部であり、0.1重量部未満であると、高温物性や吸湿性の改

善効果が認められ難く、100重量部を超えると、本発明の樹脂組成物の密度(比重)が高くなり、機械的強度も低下することから実用性に乏しくなる。好ましい量は3～80重量部であり、より好ましく5～70重量部である。

層状珪酸塩の量が、3重量部未満の場合、Tg以上の熱線膨張率( $\alpha_2$ )の改善効果が不十分な場合があり、特に本発明の樹脂組成物を薄く成形した際に、高温物性、吸水率の改善効果が不十分となる場合がある。また、80重量部を超える場合には、成形性が不十分となる場合がある。層状珪酸塩の量が5～70重量部であると、層状珪酸塩の添加効果がより大きくなり、レーザー加工性、高温物性、透明性、難燃性、ガスバリア性、低吸水性の優れた組成物となり、加工品も優れた物となる。

## 【0078】

上記樹脂組成物中に含有される層状珪酸塩において、長径が2 $\mu$ mを超える層状珪酸塩の比率が20%以下であり、好ましくは1 $\mu$ mを超える層状珪酸塩の比率が20%以下であり、より好ましくは0.5 $\mu$ mを超える層状珪酸塩の比率が20%以下である。また、上記層状珪酸塩の最大長さは500 $\mu$ m以下であり、好ましくは300 $\mu$ m以下であり、より好ましくは100 $\mu$ m以下である。2 $\mu$ mを超える層状珪酸塩の比率が20%以下であり、最大長さが500 $\mu$ m以下であると、透明性が向上し、作業時に、下部基板などとの位置合わせを容易にすることができると共に、レーザー加工時に残渣が残る難く、レーザー加工性が良好となる。すなわち、本発明の樹脂組成物からなる基板等に炭酸ガスレーザ等のレーザーにより穿孔加工を施した場合、樹脂成分と層状珪酸塩成分とが同時に分解蒸発し、低エネルギーのレーザー加工で目的とするサイズの孔をあけることができる。通常は無機充填剤を用いた樹脂組成物の場合と比べると、レーザー加工のショット数を減じることができる。また、部分的に残存する樹脂組成物からなる残渣も数 $\mu$ m以下の小さなもののみとなり、デスミア加工により容易に除去できる。これにより、穿孔加工により発生する残渣によってメッキ不良等が発生するのを防止することができる。

更に長さの短い層状珪酸塩の比率が増加し、最大長さが短くなると共に、上記樹脂組成物の透明性及びレーザー加工性は向上し、特に、0.5 $\mu$ mを超える層状珪酸塩の比率が20%以下で、最大長さが100 $\mu$ m以下であると、優れた光学材料となり、光導波路用の材料として使用することも可能となる。

## 【0079】

また、上記層状珪酸塩は、下記式(1)で定義される形状異方性効果が大きいことが好ましい。形状異方性効果の大きい層状珪酸塩を用いることにより、本発明の樹脂組成物から得られる樹脂は更に優れた力学的物性を有

するものとなる。

#### 【0080】

形状異方性効果＝薄片状結晶の積層面の表面積／薄片状結晶の積層側面の表面積 (1)

#### 【0081】

樹脂中に層状珪酸塩を分散させる方法としては特に限定されず、例えば、有機化層状珪酸塩を用いる方法、樹脂と層状珪酸塩とを常法により混合した後に樹脂を発泡剤により発泡させる方法、分散剤を用いる方法、層状珪酸塩を溶剤に分散させた状態で樹脂又は単量体と混合させる方法等が挙げられる。これらの分散方法を用いることにより、樹脂中に層状珪酸塩をより均一かつ微細に分散させることができる。

#### 【0082】

上記樹脂と層状珪酸塩とを常法により混合した後に樹脂を発泡剤により発泡させる方法は、発泡によるエネルギーを層状珪酸塩の分散に用いるものである。上記発泡剤としては特に限定されず、例えば、気体状発泡剤、易揮発性液体状発泡剤、加熱分解型固体状発泡剤等が挙げられる。これらの発泡剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0083】

上記樹脂と層状珪酸塩とを常法により混合した後に樹脂を発泡剤により発泡させる方法としては特に限定されず、例えば、樹脂と層状珪酸塩とからなる樹脂組成物に気体状発泡剤を高圧下で含浸させた後、この気体状発泡剤を上記樹脂組成物内で気化させて発泡体を形成する方法；層状珪酸塩の層間に予め加熱分解型発泡剤を含有させ、その加熱分解型発泡剤を加熱により分解させて発泡体を形成する方法等が挙げられる。

#### 【0084】

本発明の樹脂組成物には、本発明の課題達成を阻害しない範囲で特性を改質することを目的に、必要に応じて、オリゴマー類、造核剤、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃助剤、帯電防止剤、防曇剤、充填剤、軟化剤、可塑性、着色剤等の添加剤が配合されてもよい。これらはそれぞれ単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0085】

上記添加剤の内、充填材等の無機化合物の平均径（例えば、球状物については粒子径、鱗片状形状物については長径）は2 μm以下であるのが好ましい。無機化合物の平均径が2 μm以下であると、レーザー加工性が向上するほか、透明性も発現しやすくなる。

#### 【0086】

本発明の樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されず、例えば、樹脂と層状珪酸の各所定量と、必要に応じて配合される1種又は2種以上の添加剤の各所定量とを、常温下又は加熱下で、直接配合して混練する直接

混練法、及び、溶媒中で混合した後、溶媒を除去する方法；予め上記樹脂又は上記樹脂以外の樹脂に所定量以上の無機化合物を配合して混練したマスターバッチを作製しておき、このマスターバッチ、樹脂の所定量の残部、及び、必要に応じて配合される1種又は2種以上の添加剤の各所定量を、常温下又は加熱下で、混練又は溶媒中で混合するマスターバッチ法等が挙げられる。

#### 【0087】

上記マスターバッチ法において、上記樹脂又は上記樹脂以外の樹脂に層状珪酸を配合したマスターバッチと、マスターバッチを希釈して所定の層状珪酸塩濃度とする際に用いる上記樹脂を含有するマスターバッチ希釈用樹脂組成物は同一の組成であっても、異なる組成であってもよい。

#### 【0088】

上記マスターバッチとしては、特に限定されないが、例えば、層状珪酸塩の分散が容易であるポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、及び、ポリエステル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含有することが好ましい。上記マスターバッチ希釈用樹脂組成物としては特に限定されないが、例えば、高温物性に優れた熱硬化性ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含有することが好ましい。

#### 【0089】

上記マスターバッチにおける層状珪酸塩の配合量は特に限定されないが、樹脂100重量部に対する好ましい下限は1重量部、上限は500重量部である。1重量部未満であると、任意の濃度に希釈可能なマスターバッチとしての利便性が薄れる。500重量部を超えると、マスターバッチ自体における分散性や、特にマスターバッチ希釈用樹脂組成物によって所定の配合量に希釈する際の層状珪酸塩の分散性が悪くなることがある。より好ましい下限は5重量部、上限は300重量部である。

#### 【0090】

また、例えば、遷移金属錯体類のような重合触媒（重合開始剤）を含有する層状珪酸塩を用い、熱可塑性樹脂のモノマーと無機化合物とを混練し、上記モノマーを重合させることにより、熱可塑性樹脂の重合と樹脂組成物の製造とを同時に一括して行う方法を用いてもよい。

#### 【0091】

本発明の樹脂組成物の製造方法における混合物を混練する方法としては特に限定されず、例えば、押出機、2本ロール、パンバリーミキサー等の混練機を用いて混練する方法等が挙げられる。剪断力をかけることで、層状珪酸塩の平均長さを短くすることができることがある。

#### 【0092】

本発明の樹脂組成物においては、層状珪酸塩が用いられてなり、分子鎖の拘束によるT<sub>g</sub>や耐熱変形温度の上昇が図られていることにより、高温での低い線膨張率を

有し、耐熱性、力学的物性、透明性等に優れている。

また、樹脂組成物中では層状珪酸塩気体分子の方がはるかに拡散しやすく、樹脂中を拡散する際に気体分子は層状珪酸塩を迂回しながら拡散するので、ガスバリア性も向上している。同様にして気体分子以外に対するバリア性も向上し、耐溶剤性、吸湿性、吸水性等が向上している。これにより、例えば、多層プリント配線板での銅回路からの銅のマイグレーションを抑制することができる。更に、樹脂中の微量添加物が表面にブリードアウトしてメッキ不良等の不具合が発生することも抑制できる。

#### 【0093】

更に、本発明の樹脂組成物においては、層状珪酸塩が用いられてなるので、他の無機化合物に比較して、少量の添加により優れた力学的物性が得られることから、薄い絶縁基板とすることができ、多層プリント基板の高密度化、薄型化が可能となる。また、結晶形成における層状珪酸塩の造核効果や耐湿性の向上に伴う膨潤抑制効果等に基づく寸法安定性の向上等が図られている。更に、燃焼時に層状珪酸塩による焼結体が形成されるので燃焼残渣の形状が保持され、燃焼後も形状崩壊が起こらず、延焼を防止することができ、優れた難燃性を発現する。

#### 【0094】

本発明の樹脂組成物の用途としては特に限定されないが、適当な溶媒に溶解したり、フィルム状に成形したりして加工することにより、例えば、多層基板のコア層やビルドアップ層等を形成する基板用材料、シート、積層板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、TAB用フィルム、プリント基板、プリプレグ、ワニス、光導波路材料等に好適に用いられる。かかる本発明の樹脂組成物を用いてなる基板用材料もまた本発明の1つである。

#### 【0095】

上記成形の方法としては特に限定されず、例えば、押出機にて、熔融混練した後に押出し、Tダイやサーキュラーダイ等を用いてフィルム状に成形する押出成形法；有機溶剤等の溶媒に溶解又は分散させた後、キャストイングしてフィルム状に成形するキャストイング成形法が挙げられる。なかでも、多層基板の薄型化を図るためには、押出成形法やキャストイング成形法が好適である。

#### 【発明の効果】

#### 【0096】

本発明によれば、力学的物性、寸法安定性、耐熱性、透明性、低吸水性、難燃性、ガスバリア性、レーザー加工性等に優れ、特に高温物性に優れた樹脂組成物、樹脂シート、及び基板用材を提供できる。

#### 【実施例】

#### 【0097】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0098】

##### (実施例1)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業社製、エビクロン850、エポキシ等量：190）64.4重量部、フェノール化合物（大日本インキ化学工業社製、フェノライトTD-2090、水酸基等量：105）35.6重量部からなるエポキシ樹脂組成物100重量部に、硬化促進剤として、2-エチル-4-メチルイミダゾール（四国化成工業株式会社製）を1.1重量部、無機化合物として、トリオクチルメチルアンモニウム塩で有機化処理が施された合成ヘクトライト（層状珪酸塩；コープケミカル社製、ルーセントライトSTN）40重量部、有機溶媒としてジメチルホルムアミド（和光純薬社製、特級）480重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、脱泡し、樹脂組成物溶液を得た。次いで、得られた樹脂組成物溶液をポリエチレンテレフタレート（PET）のシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、110℃で3時間加熱し、更に170℃で30分間加熱して硬化させ、樹脂組成物からなる厚さ1mm、2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

#### 【0099】

##### (実施例2)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ダウケミカル日本社製、DER331L）50重量部、及び、固形エポキシ樹脂（東都化成社製、YP55）50重量部からなるエポキシ樹脂組成物100重量部、ジシアンジアミド（アデカ社製、アデカハードナーEH-3636）3.5重量部、変性イミダゾール（アデカ社製、アデカハードナーEH-3366）1.5重量部、層状珪酸塩としてトリオクチルメチルアンモニウム塩で有機化処理が施された合成ヘクトライト（コープケミカル社製、ルーセントライトSTN）35重量部、及び、有機溶媒としてジメチルホルムアミド（和光純薬社製、特級）450重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、脱泡し、樹脂組成物溶液を得た。次いで、得られた樹脂組成物溶液をポリエチレンテレフタレート（PET）のシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、110℃で3時間加熱し、更に170℃で30分間加熱して硬化させ、樹脂組成物からなる厚さ1mm、2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

#### 【0100】

##### (実施例3)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ダウケミカル日本社製、DER331L）31重量部、フェノール化合物（新日本石油社製、PP1000-240S）69重量部、層状珪酸塩としてジメチルジシロキサンアンモニウム塩で有機処理が施された合成ヘクトライト（コープケミカル社製、ルーセントライトSAN）55重量部、及び、有機溶媒としてジメチルホルムアミド（和光純薬社

製、特級) 250重量部、トルエン(和光純薬社製、特級) 250重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、脱泡し、樹脂組成物溶液を得た。次いで、得られた樹脂組成物溶液をポリエチレンテレフタレートシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、110℃で3時間加熱し、更に170℃で30分間加熱して硬化させ、樹脂組成物からなる厚さ1mm、2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

## 【0101】

## (比較例1)

合成ヘクトライト(コープケミカル社製、ルーセントライトSTN)を配合しなかったこと以外は実施例1と同様にして樹脂組成物、及び、樹脂組成物からなる厚さ1mm、2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

## 【0102】

## (比較例2)

合成ヘクトライト(コープケミカル社製、ルーセントライトSTN)を配合せずに、合成シリカ(アドマテックス社製、アドマファインSO-E5)40重量部を添加したこと以外は実施例1と同様にして樹脂組成物、及び、樹脂組成物からなる厚さ1mm、2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

## 【0103】

## (比較例3)

合成ヘクトライト(コープケミカル社製、ルーセントライトSAN)を配合せずに、合成シリカ(三菱レーヨン社製、シリカエースQS-4;平均粒径4μm)55重量部を添加したこと以外は実施例3と同様にして樹脂組成物、及び、樹脂組成物からなる厚さ1mm、2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

## 【0104】

## 〔評価〕

実施例1〜3及び比較例1〜3で作製した板状成形体について、熱膨張係数、層状珪酸塩の平均層間距離、5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合、吸水率、全光線透過率について下記の方法で評価した。結果は表1に示した。

## 【0105】

## (熱膨張係数)

板状成形体を裁断して3mm×25mmにした試験片を、TMA(thermomechanical Analysis)装置(セイコー電子社製、TMA/SS120C)を用いて、昇温速度5℃/分で昇温し、平均線膨張率の測定を行い、樹脂組成物のガラス転移温度よりも10℃〜50℃低い温度での平均線膨張率(α1)と樹脂組成物のガラス転移温度よりも10℃〜50℃高い温度での平均線膨張率(α2)を求めた。

## 【0106】

## (層状珪酸塩の平均層間距離)

X線回折測定装置(リガク社製、RINT1100)

を用いて、厚さ2mmの板状成形体中の層状珪酸塩の積層面の回折より得られる回折ピークの2θを測定し、下記式(3)のブラッグの回折式により、層状珪酸塩の(001)面間隔dを算出し、得られたdを平均層間距離(nm)とした。

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

(3)

(式中、λは0.154nm、θは回折

角を表す。)

## 10 【0107】

(5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合)

厚さ100μmの板状成形体を透過型電子顕微鏡により10万倍で観察し、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層体の総数(X)及び5層以下で分散している層状珪酸塩の総数(Y)を計測し、下記式(2)により5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合(%)を算出した。

5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合(%) = (Y/X) × 100 (2)

20

## 【0108】

## (吸水率)

厚さ100μmの板状成形体を3cm×5cmの短冊状にした試験片を作製し、7kPaの圧力下、80℃で5時間乾燥させた後の重さ(W1)を測定した。次いで、試験片を水に浸漬し、100℃の沸騰水中に1時間放置した後取り出し、ウェスで丁寧に拭き取った後の重さ(W2)を測定した。下記式(4)により吸水率を求めた。

30

$$\text{吸水率}(\%) = (W2 - W1) / W1 \times 100$$

(4)

## 【0109】

## (全光線透過率の測定)

厚さ1mmの板状成形体の全光線透過率を、スペクトロフォトメーター(日立製作所製U-4000)を用いて測定した。

## 【0110】

## (レーザー加工性)

実施例1〜3及び比較例1〜3で得られた樹脂組成物溶液をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に塗布した後に溶媒を除去し、更に、110℃で3時間加熱して樹脂シートを得た。

得られた樹脂シート(40μm厚)を、コア基板に真空ラミネートをし、ラミネート後PETフィルムを取り除き、170℃で60分間加熱硬化させた。硬化した基板に、所定ショット数のCO<sub>2</sub>レーザー加工を施してピア形成を行った。更に、粗化処理を施した後に、ピアトップ、ピアボトムの径を測定した。結果を表2に示した。

50

次に、実施例1〜3及び比較例1〜3について、最

適ショット数の試料につき、銅の無電解メッキ、金の電気メッキを施した後、ビアの断面形状、ビアボトムのデスミア状態を観察した。結果を表2に示した。

・コア基板：ガラスエポキシ両面銅張基板（0.6mm厚、利昌工業社製）

・真空ラミネート条件：温度80℃、時間40秒、圧力0.6MPa

・粗化：過マンガン酸ナトリウム処理（45℃、7分間）を1回

（過マンガン酸濃度：65g/L、水酸化ナトリウム濃度：50g/L） 10

・CO<sub>2</sub>レーザー加工

使用機器：ML605GTX（三菱電機社製）

レーザー条件：出力0.75mJ、パルス幅7μs、マスク径0.9mmφ、

狙い径：ピアトップ70μmφ、ピアボトム49μmφ

（ピアトップの径に対するピアボトムの径は、70%開口条件とした）

ショット数：1～4ショット

【0111】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
樹脂	エポキシ樹脂	64.4	—	—	64.4	64.4	—
	DER331L	—	50.0	31.0	—	—	31.0
	YP55	—	50.0	—	—	—	—
フェノール化合物	フェノライトTD2090	35.6	—	—	35.6	35.6	—
	PP1000-240S	—	—	69.0	—	—	69.0
	EH-3636	—	3.5	—	—	—	—
硬化剤	2-エチル-4-メチルイミダゾール	1.1	—	—	1.1	1.1	—
	EH-3366	—	1.5	—	—	—	—
	ル-センタイト STN	40.0	35.0	—	—	—	—
合成ヘクトライト	ル-センタイト SAN	—	—	55.0	—	—	—
	アドマファイン SO-E5	—	—	—	—	40.0	—
	シリカエース QS-4	—	—	—	—	—	55.0
溶剤	ジメチルホルムアミド	480.0	450.0	250.0	480.0	480.0	250.0
	トルエン	—	—	250.0	—	—	250.0
	CTE ( $\alpha 1$ )	42.5	47.2	32.1	105.0	100.0	88.5
評価	CTE ( $\alpha 2$ )	55.0	56.0	33.8	190.4	174.7	203.5
	平均層間距離 (nm)	3.5<	3.5<	3.5<	—	—	—
	5層以下の割合 (%)	10<	10<	10<	—	—	—
結果	無機化合物の平均長/粒径	0.07	0.07	0.09	—	2.02	4.10
	吸水率 (%)	0.77	0.90	0.75	3.26	3.13	1.56
	全光線透過率 (%)	92.2	91.5	93.1	93.3	6.1	6.0

【0112】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
1 ショット後	ピアトップ ( $\mu\text{m}$ )	60	62	61	65	49
	ピアボトム ( $\mu\text{m}$ )	44	48	45	55	0
2 ショット後	ピアトップ ( $\mu\text{m}$ )	68	70	69	70	62
	ピアボトム ( $\mu\text{m}$ )	50	52	51	50	10
3 ショット後	ピアトップ ( $\mu\text{m}$ )	73	75	74	76	69
	ピアボトム ( $\mu\text{m}$ )	59	62	60	60	44
4 ショット後	ピアトップ ( $\mu\text{m}$ )	75	78	76	75	74
	ピアボトム ( $\mu\text{m}$ )	62	63	62	62	53
ピア形状 <sup>1)</sup>	( ) 内はショット数	○ (2)	○ (2)	○ (2)	× (3)	× (4)

注1) ○: 真円度 (トップの短径/トップの長径)  $\geq 0.9$   
 ×: 真円度 (トップの短径/トップの長径)  $< 0.9$

## 【0113】

実施例1、2、3、比較例1は2ショットで、比較例2、3はそれぞれ3、4ショットで狙いの径になった。しかし、3ショット以上になるとピアトップの形状が楕円になったり、変形したりして真円度が悪くなってしまう

った。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0114】

本発明の樹脂組成物は、力学的物性、寸法安定性、耐熱性、透明性、低吸水性、難燃性等に優れ、特に高温物

性に優れたているので、適当な溶媒に溶解してワニスや  
プリプレグ等に好適に用いられることが出来る。  
また、フィルム状に成形したりして加工することによ  
り、例えば、多層基板のコア層やビルドアップ層等を形

成する基板用材料、シート、積層板、樹脂付き銅箔、銅  
張積層板、TAB用フィルム、プリント基板、光導波路  
材料等として広く好適に用いられる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

H 0 5 K 1/03 6 1 0 N

H 0 5 K 1/03 6 1 0 R

H 0 5 K 3/46 T

(72) 発明者 後藤 信弘

大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内

F ターム (参考) 4J002 CC161 CD011 CD021 CD031 CD131 CD141 CD181 CD191 CE001 CH071

CM041 CP031 CP211 DJ006 FB086 FD016 GQ01

5E346 AA12 AA25 BB01 CC08 CC09 CC10 CC16 DD02 GG02 HH11

HH18

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (5371)**